

3/7/1
DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI
(c)1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010035862

WPI Acc No: 94-303573/199438

Fire resistant polycarbonate-graft copolymer moulding material -
contains, as fire retardant, combination of red phosphorus, phosphate
ester, PTFE and antimony trioxide or boron phosphate

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: TISCHER W

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 4309142	A1	19940929	DE 4309142	A	19930322	C08L-069/00	199438 B

Priority Applications (No Type Date): DE 4309142 A 19930322

Patent Details:

Patent	Kind	Jan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
DE 4309142	A1		8			

Abstract (Basic): DE 4309142 A

A thermoplastic moulding material is claimed, contg.: (A) 5-95 pts. wt. aromatic polycarbonate; (B) 1-50 pts. wt. vinyl copolymer; (C) 5-95 pts. wt. graft copolymer(s); and (D) a fire retardant combination. (B) is a copolymer of: (B1) 50-99 pts. wt. styrene, alpha-methylstyrene, ring-substd. styrene and/or methyl methacrylate (MMA); and (B2) 1-50 pts. wt. (meth)acrylonitrile and/or MMA. (C) is obtd. by polymerisation of: (C1) 5-95 pts. wt. of a mixt. of (C1.1) 50-99 pts. wt. substd. styrene (see above) and/or (1-8C alkyl) (meth)acrylate and (C1.2) 1-50 pts. wt. (meth)acrylonitrile and/or (1-8C alkyl) (meth)acrylate; on (C2) 5-95 pts. wt. crosslinked elastomer particles with d50 0.05-5 (pref. 0.1-0.6) mum and Tg below 10 (pref. below-10) deg.C. (D) is a mixt. of: (D1) 0.1-5 pts. wt. red phosphorus; (D2) 0.5-5 pts. wt. halogen-free phosphorus cpd. of formula (I); (D3) 0.1-10 pts. wt. tetrafluoroethylene (TFE) polymer with mean particle size 0.05-1000 mum, density 1.2-2.3 g/cm³ and F content 65-75 wt.%; and (D4) 0.5-5 pts. wt. Sb₂O₃ or boron phosphate (all amts. w.r.t. (A) + (B) + (C)). In (I), R₁, R₂, R₃ = 1-8C alkyl or opt. alkyl-substd. 6-20C aryl; and n = 0 or 1.

USE - Used for the prodn. of moulded prods. (claimed). Applications include housings for domestic appliances, covers for cotton fabric or vehicle parts, electrical plugs, etc..

ADVANTAGE - The above combination (D) gives a very good fire retardant effect and enables the prodn. of moulding materials with improved mechanical properties, esp. notched impact strength and heat distortion pt., together with very good electrical properties.

Dwg.0/0

Derwent Class: A13; A14; A23

International Patent Class (Main): C08L-069/00

International Patent Class (Additional): C08K-003/02; C08K-003/22;
C08K-003/38; C08K-005/521; C08K-005/5333; C08L-025/00; C08L-027/18;
C08L-033/12; C08L-051/00; C08L-055/02





①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 09 142 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 09 142.3
㉑ Anmeldetag: 22. 3. 93
㉒ Offenlegungstag: 29. 9. 94

㉓ Int. Cl.⁵:
C 08 L 69/00
C 08 L 51/00
C 08 L 55/02
C 08 L 25/00
C 08 L 33/12
C 08 L 27/18
C 08 K 3/02
C 08 K 3/22
C 08 K 3/38
C 08 K 5/521
C 08 K 5/5333

DE 43 09 142 A 1

// (C08L 51/00,51:04,51:06,55:02) (C08L 25/00,25:12,25:14,25:16) (C08K 3/38,3:32) C08J 5/00

㉔ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉕ Erfinder:
Tischer, Werner, Dipl.-Ing., 4047 Dormagen, DE

㉖ Flammgeschützte Formmassen auf Basis Polycarbonat/Pfropfpolymerisat

㉗ Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind flammgeschützte Formmassen aus aromatischen Polycarbonat, ABS-Pfropfpolymerisaten, Copolymerisaten und einer Flamm-schutzkombination aus rotem Phosphor, Phosphat- bzw. Phosphonatester, Antimontrioxid oder Borphosphat und Tetrafluorethylenpolymerisat, dadurch gekennzeichnet, daß der rote Phosphor und die Phosphor-Verbindungen als Batch in Pastillenform zugesetzt werden, Verwendung der Form-massen zur Herstellung von Formkörpern. Weiterhin ein Verfahren zur Einarbeitung der Mischung aus Phosphor und Phosphor-Verbindungen in die Formmasse.

DE 43 09 142 A 1

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind flammgeschützte Formmassen aus aromatischen Polycarbonat, ABS-Pfropfpolymerisaten, Copolymerisaten und einer Flammenschutzkombination aus rotem Phosphor, Phosphat- bzw. Phosphonatester, Antimontrioxid oder Borphosphat und Tetrafluorethylenpolymerisat, dadurch gekennzeichnet, daß der rote Phosphor und die Phosphor-Verbindungen als Batch in Pastillenform zugesetzt werden, Verwendung der Formmassen zur Herstellung von Formkörpern. Weiterhin ein Verfahren zur Einarbeitung der Mischung aus Phosphor und Phosphor-Verbindungen in die Formmasse.

Bekannt sind flammwidrige Thermoplaste aus Polycarbonat und Polymerisaten aus Butadien, Styrol und Acrylnitril mit Zusätzen von Pentaerytriddiphosphaten und Halogenverbindungen (DE-OS 29 21 325), PC/ABS mit Triarylphosphaten und Halogenverbindungen (US-PS 4 355 126), Tetrabrombisphenol A-PC/ABS mit Triphenylphosphat.

Ebenfalls bekannt ist die flammhemmende Wirkung des roten Phosphors in Verbindungen mit Melaminen oder Kupfer-, Zink-, Silber-, Eisen-, Antimon-, Vanadium, Zinn-, Titan- oder Magnesiumoxiden. Siehe Kopien.

Weiterhin ist die Kombination roter Phosphor mit Halogen bekannt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist bei gutem Flammenschutz eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Kerbschlagzähigkeit und der Wärmeformbeständigkeit.

Bisher mußte ein relativ großer Anteil von flammhemmenden Wirkstoffen eingesetzt werden, um die Brandklasse VO nach UL 94 an Prüfkörpern von 1,6 mm Wandstärke zu erreichen.

Die Komposition roter Phosphor mit Triphenylphosphat Antimontrioxid oder Borphosphat zeigte auf überraschende Weise, bei einem kleinen Anteil rotem Phosphor (von < 1%), sehr gute flammhemmende Wirkung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formmassen bestehend aus

A) 5 bis 95, vorzugsweise 10 bis 90, insbesondere 20 bis 80 Gew.-Teile aromatischem Polycarbonat,

B) 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 30, besonders bevorzugt 8 bis 25 Gew.-Teile eines Vinylcopolymerisates aus B.1) 50 bis 99 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierten Styrolen, Methylmethacrylat oder Mischungen daraus, und

B.2) 1 bis 50 Gew.-Teilen (Meth-)Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Mischungen daraus, und

C) 5 bis 95, vorzugsweise 7 bis 80, besonders bevorzugt 10 bis 70 Gew.-Teile eines oder mehrerer Pfropfpolymerisate, die erhalten werden durch Pfropfpolymerisation von

C.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teile, einer Mischung aus

C.1.1) 50 bis 99 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierten Styrolen, C_1 — C_8 -Alkylmethacrylaten, C_1 — C_8 -Alkylacrylaten oder Mischungen daraus, und

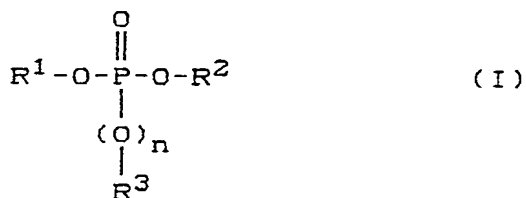
C.1.2) 1 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, C_1 — C_8 -Alkylmethacrylaten, C_1 — C_8 -Alkylacrylaten oder Mischungen daraus auf

C.2) 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70, Gew.-Teilen einer vernetzten, teilchenförmigen elastomeren Pfropfgrundlage mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 5 μ m, vorzugsweise 0,1 bis 0,6 μ m und einer Glasübergangstemperatur < 10°C, vorzugsweise < -10°C, wobei die Summe der Gew.-Teile A, B und C 100 Gew.-Teile beträgt, und

D) einer Flammschutzmittelkombination aus

D.1) 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5—2 Gew.-Teilen rotem Phosphor (bezogen auf 100 Gew.-Teile aus (A + B + C)),

D.2) 0,5 bis 5, vorzugsweise 0,8—1,5 Gew.-Teilen (bezogen auf 100 Gew.-Teile (A + B + C)) einer halogenfreien Phosphor-Verbindung der Formel (I)



worin

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander C_1 — C_8 -Alkyl oder gegebenenfalls alkyl-substituiertes C_6 — C_{20} -Aryl bedeuten und n für 0 oder 1 steht,

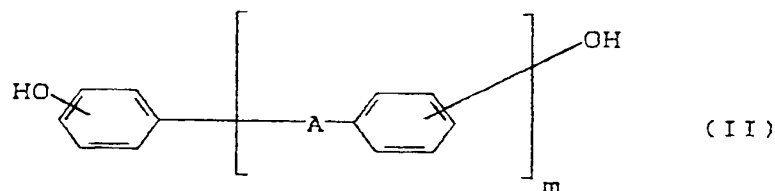
D.3) 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,3 bis 7 Gew.-Teilen (bezogen auf 100 Gew.-Teile (A + B + C)) eines Tetrafluorethylenpolymerisats mit mittleren Teilchengrößen von 0,05 bis 1000 μ m, einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm³ und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%,

D.4) 0,5 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 4 Gew.-Teile (bezogen auf 100 Gew.-Teile (A + B + C)) Antimontrioxid oder Borphosphat.

Bevorzugt werden die Komponenten D.1 und D.2 als Batch in Pastillenform im Verhältnis von 60—70, vorzugsweise D.1 (roter Phosphor) zu 40—30, vorzugsweise D.2 (Phosphor Verbindung) eingearbeitet.

Komponente A

Bevorzugte Polycarbonate gemäß Komponente A sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (II),



worin

A eine Einfachbindung, ein C₁–C₅-Alkylen, ein C₂–C₅-Alkyliden, ein C₅–C₆-Cycloalkyliden, –S– oder SO₂–, m 1 oder 0 sind.

Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate gemäß Komponente A sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate.

Die Komponente A kann auch aus Mischungen der vorstehend definierten thermoplastischen Polycarbonate bestehen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate gemäß Komponente A ist literaturbekannt und kann z. B. mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren, erfolgen, wobei das jeweils einzustellende Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern erzielt wird.

Geeignete Kettenabbrecher sind z. B. Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8–20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-OS 35 06 472, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol.

Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der jeweils eingesetzten Diphenole (I).

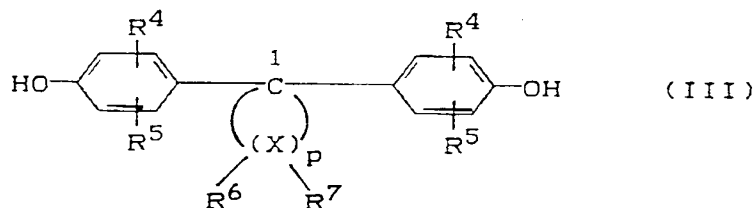
Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate gemäß Komponente A haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w, gemessen z. B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.

Die relativen Lösungsviskositäten, gemessen in Methylenchlorid als Lösungsmittel bei 25°C bei einer Konzentration von 0,5 g/100 ml, der erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate bewegen sich üblicherweise im Bereich von 1,18 bis 1,34.

Geeignete Diphenole der Formel (II) sind z. B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (II) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Polycarbonate gemäß Komponente A sind auch solche auf Basis der alkylsubstituierten Dihydroxydiphenylcycloalkanen der Formel (III),



worin

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₈-Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl, C₅–C₆-Cycloalkyl, C₆–C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, und C₇–C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C₁–C₆-Alkyl, insbesondere Benzyl,

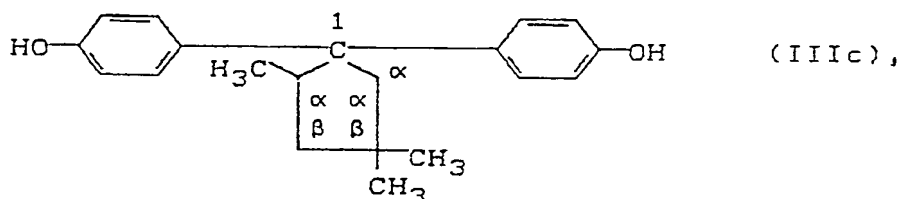
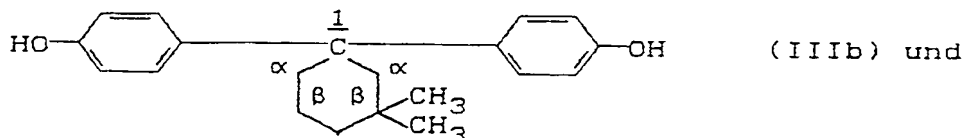
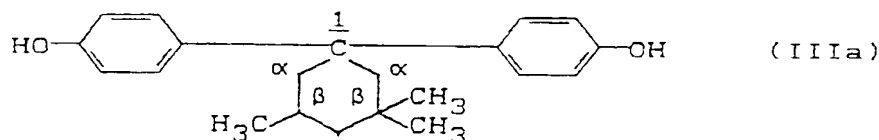
oder Wasserstoff, wobei R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₈-Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl, C₅–C₆-Cycloalkyl, C₆–C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, und C₇–C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C₁–C₆-Alkyl, insbesondere Benzyl,

oder Wasserstoff, wobei R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₈-Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl, C₅–C₆-Cycloalkyl, C₆–C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, und C₇–C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C₁–C₆-Alkyl, insbesondere Benzyl,

oder Wasserstoff, wobei R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₈-Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl, C₅–C₆-Cycloalkyl, C₆–C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, und C₇–C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C₁–C₆-Alkyl, insbesondere Benzyl,

Besonders bevorzugt stehen R⁴ und R⁵ für Wasserstoff.

Besonders bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind Dihydroxydiphenylcycloalkane mit 5 und 6 Ring-C-Atomen im cycloaliphatischen Rest (p = 4 oder 5 in Formel (III)) wie beispielsweise die Diphenole der Formeln



25 wobei das 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Formel IIIa) besonders bevorzugt ist.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate gemäß Komponente A können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,0⁵ bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z. B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen, beispielsweise Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-ortho-terephthalsäureester, 35 Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und 1,4-Bis-((4'-4-dihydroxytriphenyl)-methyl)-benzol.

Einige der sonstigen dreifunktionellen Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol 4

Komponente B

Das thermoplastische Polymer B umfaßt Homopolymere oder Copolymere von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren (Vinylmonomeren) wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierte Styrole Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat und (Meth-)Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente

Die Copolymerisate gemäß Komponente B sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Bevorzugte Vinyl-Copolymerisate B sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Styrol, α -Methylstyrol und/oder kernsubstituiertem Styrol (B.1) mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Acrylnitril, Methacrylnitril bzw. Methylmethacrylat. (B.2).

Besonders bevorzugte Gewichtsverhältnisse im thermoplastischen Copolymerisat B sind 60 bis 95 Gew.-% B.1 und 40 bis 5 Gew.-% B.2.

Besonders bevorzugte Copolymerisate B sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, oder aus Styrol und α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat.

Die Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate gemäß Komponente B sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die Copolymerisate gemäß Komponente B besitzen vorzugsweise Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15.000 und 200.000.

Anstelle von Styrol können die Polymeren auch kernsubstituierte Styrole, wie p-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol und andere substituierte Styrole, wie α -Methylstyrol, enthalten.

Komponente C

Die erfindungsgemäße Komponente C stellt Pfropfpolymerisate dar. Diese umfassen Pfropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth-) Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z. B. in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, 54

393—406 und in C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate C sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

Bevorzugte Pffropfpolymerisate C umfassen Pffropfpolymerisate aus:

- C.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80, Gew.-Teile, einer Mischung aus
 - C.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituierten Styrolen, Methacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und
 - C.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Methacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen auf
- C.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70, Gew.-Teilen Polymerisat auf Dien- und/oder Alkylacrylat-Basis mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C .

Bevorzugte Pffropfpolymerisate C sind z. B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth-)Acrylsäurealkylestern gepfropfte Grundlagen C.2 wie Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d. h. Copolymerisate der in der DE-OS 16 94 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z. B. in der DE-OS 23 48 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Pffropfpolymerisate C sind erhältlich durch Pffropfreaktion von

- α) 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40, Gew.-%, bezogen auf Pffropfpolymerisat C, mindestens eines (Meth-)Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35, Gew.-%; bezogen auf Gemisch, Acrylnitril oder (Meth-)Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol, als Pffropfaufgabe C.1 auf
- β) 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pffropfpolymerisat C, eines Butadienpolymerisats als Pffropfundlage C.2,

wobei vorzugsweise der Gelanteil der Pffropfundlage β mindestens 70 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Pffropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des Pffropfpolymerisats C.2 0,05 bis 2 μm , vorzugsweise 0,1 bis 0,6 μm beträgt.

(Meth-)Acrylsäureester α sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und t-Butylmethacrylat.

Die Pffropfundlage β kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf β , Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomeren, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Pffropfundlage β besteht aus reinem Polybutadien.

Da bei der Pffropfreaktion die Pffropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pffropfundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pffropfpolymerisaten C auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Pffropfmonomere in Gegenwart der Pffropfundlage gewonnen werden.

Der Pffropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepfropften Pffropfmonomeren zur Pffropfundlage und ist dimensionslos.

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugemessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782—796) bestimmt werden.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z. B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z. B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugt vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethylacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pffropfundlage τ .

Bei cyclischen vernetzten Monomeren ist die Menge vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pffropfundlage τ .

Roter Phosphor (D.1), Antimontrioxid und Borphosphat (D.4) sind allgemein bekannt.

Die erfindungsgemäß geeigneten halogenfreien Phosphorverbindungen gemäß Komponente D.2) sind generell bekannt (s. beispielsweise Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, 54 301 ff, 1979; Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, Bd. 12, 1 34 13, Berlin, 1973).

Erfindungsgemäß geeignete Phosphorverbindungen gemäß Komponente D.2), Formel (I), sind beispielsweise Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(iso-propylphenyl)-phosphat, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Diphenylkresylphosphat und Tributylphosphat.

Die erfindungsgemäß geeigneten Tetrafluorethylenpolymerisate gemäß Komponente D.3) sind Polymere mit Fluorgehalten von 65 bis 76 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 76 Gew.-%. Beispielsweise sind Polytetrafluorethylen, Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymere oder Tetrafluorethylencopolymerisate mit geringen Mengen fluorfreier, copolymerisierbarer, ethylenisch ungesättigter Monomere. Die Polymerisate sind bekannt. Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxydisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm² und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten s. beispielsweise US-Patent 2 393 967.) Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm³, die mittlere Teilchengröße zwischen 0,05 und 1.000 µm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte Polytetrafluorethylene haben mittlere Teilchengrößen von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³. Die Polytetrafluorethylene können auch in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate C) eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare Tetrafluorethylenpolymerisate D.3 haben beispielsweise Teilchengrößen von 100 bis 1.000 µm und Dichten von 2,0 g/cm³ bis 2,3 g/cm³.

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus C) und D.3) wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pffropfpolymerisates C) mit mittleren Latexteilchengrößen von 0,1 bis 2 µm, insbesondere 0,2 bis 0,6 µm, mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetrafluorethylenpolymerisates D.3) in Wasser mit mittleren Teilchengrößen von 0,05 bis 20 µm, insbesondere von 0,08 bis 10 µm, vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%. Die Emulsionen der Pffropfpolymerisate C) besitzen Feststoffgehalte von 25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%.

In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Pffropfpolymerisat C) zum Tetrafluorethylenpolymerisat D.3) zwischen 95 : 5 und 60 : 40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 10°C, getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden der Phosphor und die Phosphorverbindung der Formel (I) als Batch in Pastillenform im Verhältnis eingesetzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die o.g. Formmasse, die dadurch gekennzeichnet ist, daß Komponente D.1 und D.2 als Batch in Pastillenform im Verhältnis eingesetzt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Einarbeitung von rotem Phosphor (D.1) und Phosphorverbindung (D.2) in o.g. Formmasse aus A, B, C, D.3 und D.4, wobei die Komponenten A, B, C, D.3 und D.4 zunächst bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise bei 200 bis 350°C, in üblichen Vorrichtungen, wie beispielsweise Innenknetern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken vermischt, dadurch gekennzeichnet, daß man den roten Phosphor und die Phosphorverbindung als Batch in Pastillenform im Verhältnis von 70 : 30 der Mischung zugesetzt und die Mischung dann schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert. Die einzelnen Komponenten A, B, C, D.3 und D.4 können nacheinander oder gleichzeitig gemischt werden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können darüber hinaus weitere bekannte Zusätze wie Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließhilfsmittel, Antistatika, Füll- und Verstärkungstoff in den üblichen Mengen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art z. B. durch Spritzgießen verwendet werden. Beispiele für Formkörper sind: Gehäuseteile (z. B. für Haushaltsgeräte, wie Saftpresen, Kaffeemaschinen, Mixer), Abdeckplatten für das Baumwollgewebe oder Automobilteile. Sie werden außerdem für elektrische Geräte, z. B. für Steckerleisten, eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung der beschriebenen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern.

Beispiele

A) Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,283, gemessen in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

B) Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72 : 28 und einer Schmelzviskosität von 50 g/10 min.

C) Pffropfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen eines Copolymerisate aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 72 : 28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser d₅₀ = 0,4 µm), hergestellt durch Emulsionspolymerisation

D.1 Roter Phosphor,

D.2 Triphenylphosphat,

D.3 Tetrafluorethylenpolymerisat, vorgefällt mit Acrylnitril-Butadien-Styrol Copolymerisat (vgl. C), (1 : 9),

D.4.1 Antimontrioxid,

D.4.2 Borphosphat.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Die Komponenten A, B und C) werden auf einem Banbury-Innenknetter unter Zusatz der übrigen Komponenten D bei Temperaturen zwischen 210 und 250°C Compoundiert.

Die so erhaltenen Formmassen werden auf einer Spritzgießmaschine (Fabrikat Arburg 270-210-500 Schnecke: Ø 25 mm) zu Normkleinstäben verarbeitet und folgenden Tests unterzogen:

- Brandtest an Prüfkörpern der Dicke 1,6 mm nach UL 94,
- Kerbschlagzähigkeit nach DIN 53 543 (ak 240°C),
- Wärmeformgeständigkeit nach Vicat B nach DIN 53 460 (Vicat),
- Schmelzviskosität nach DIN 53 736 (MVI 240/5)

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

12 Teile Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymerisat (C),

20 Teile Acrylnitril-Styrol-Copolymerisat (B),

68 Teile Polycarbonat (A),

1 Teil Pentaerythrittrastearat (Additiv),

5 Teile Tetrafluorethylenpolymerisat (D.3),

0,9 Teile Phosphor rot,

1 Teil Antimontrioxid,

2 Teile Triphenylphosphat.

Beispiel 2 (Vergleich)

12 Teile Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymerisat (C),

20 Teile Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat (B),

68 Teile Polycarbonat auf Basis von Bisphenol A, relative Lösungsviskosität 1,298 (DIN 51562-3), Bromgehalt 5,7%,

4 Teile Tetrafluorethylenpolymerisat (D.3),

1 Teil Pentaerythrittrastearat (Additiv),

11,5 Teile Disflamoll Triphenylphosphat,

	ak 240°C [kJ/m ²]	Vicat [°C]	MVI [g/10 min]	UL 94/ 1,6 mm
1	23,0	110	3,2	VO
2 (Vergleich)	14,9	91	11,5	VO

Bedingt durch den guten Wirkungsgrad der flammhemmenden Zusätze genügen kleine Mengen um den Brandtest VO nach UL 94 zu erreichen. Dies führt zu deutlich verbesserter Kerbschlagzähigkeit und höherer Wärmeformbeständigkeit.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

12 Teile Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymerisat (C),

20 Teile Acrylnitril-Styrol-Copolymerisat (B),

68 Teile Polycarbonat (A),

2 Teile Triphenylphosphat (D.2),

4 Teile Tetrafluorethylenpolymerisat (D.3).

12 Teile Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymerisat (C),

20 Teile Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat (B),

68 Teile Polycarbonat auf Basis von Bisphenol A, relative Lösungsviskosität 1,298 (DIN 51562-3), Bromgehalt 5,7%,

4 Teile Tetrafluorethylenpolymerisat (D.3),

1 Teil Pentaerythritetrastearat,

11,5 Teile Triphenylphosphat.

Die Formmassen werden zu Normkleinstäben verspritzt und folgenden Tests unterzogen.

- Brandtest an Prüfkörpern der Dicke 1,6 mm nach UL 94
- Kerbschlagzähigkeit nach DIN 53 543 (ak 260°C)
- Wärmeformgeständigkeit nach Vicat B nach DIN 53 460 (Vicat)
- Schmelzviskosität nach DIN 53 736 (MVI 260/5)

	ak 260°C [kJ/m ²]	Vicat [°C]	MVI [g/10 min]	UL 94/ 1,6 mm
3	13,5	120	11	VO
4 (Vergleich)	9,4	91	33,8	VO

Die Kombination rother Phosphor, Triphenylphosphat und Borphosphat zeigten gute mechanische Eigenschaften bei Verarbeitungstemperaturen von 260°C und eine Wärmeformbeständigkeit von die 30°C über der Vergleichsrezeptur liegt.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen bestehend aus

A) 5 bis 95 Gew.-Teile aromatischem Polycarbonat,

B) 1 bis 50 Gew.-Teile eines Vinylcopolymerisates aus

B.1) 50 bis 99 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierten Styrolen, Methylmethacrylat oder Mischungen daraus, und

B.2) 1 bis 50 Gew.-Teilen (Meth-)Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Mischungen daraus, und

C) 5 bis 95 Gew.-Teilen eines oder mehrerer Pfropfpolymerisate, die erhalten werden durch Pfropfpolymerisation von

C.1) 5 bis 95 Gew.-Teilen, einer Mischung aus

C.1.1) 50 bis 99 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierten Styrolen, C₁—C₈-Alkylmethacrylaten C₁—C₈-Alkylacrylaten oder Mischungen daraus, und

C.1.2) 1 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, C₁—C₈-Alkylmethacrylaten, C₁—C₈-Alkylacrylaten oder Mischungen daraus auf

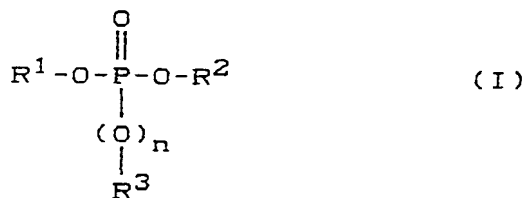
C.2) 5 bis 95 Gew.-Teilen einer vernetzten, teilchenförmigen elastomeren Pfropfgrundlage mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser (d₅₀-Wert) von 0,05 bis 5 μ m, vorzugsweise 0,1 bis 0,6 μ m und einer Glasübergangstemperatur (10°C. vorzugsweise < -10°C,

wobei die Summe der Gew.-Teile A, B und C 100 Gew.-Teile beträgt, und

D) einer Flammenschutzmittelkombination aus

D.1) 0,1 bis 5 Gew.-Teilen rotem Phosphor (bezogen auf 100 Gew.-Teile aus (A + B + C)),

D.2) 0,5 bis 5 Gew.-Teilen (bezogen auf 100 Gew.-Teile (A + B + C)) einer halogenfreien Phosphor-Verbindungen der Formel (I)



worin

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander C₁—C₈-Alkyl oder gegebenenfalls alkyl-substituiertes C₆—C₂₀-Aryl bedeuten und

n für 0 oder 1 steht,

D.3) 0,1 bis 10 Gew.-Teilen (bezogen auf 100 Gew.-Teile (A + B + C)) eines Tetrafluorethylenpolymerisats mit mittleren Teilchengrößen von 0,05 bis 1000 μ m, einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm³ und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%,

D.4) 0,5 bis 5 Gew.-Teile (bezogen auf 100 Gew.-Teile (A + B + C)) Antimontrioxid oder Borphosphat.

2. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten D.1 und D.2 als Batch in Pastillenform im Verhältnis von 70 : 30 zu eingearbeitet werden.

3. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern.

4. Formkörper, hergestellt aus Formmassen gemäß Anspruch 1.